

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10107 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 51/58, 59/135, 41/18, 43/192, 67/287, 69/708, C08F 16/24 (74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 烏本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06597
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 31 日 (31.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-231157 2000 年 7 月 31 日 (31.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡添 隆 (OKA-ZOE, Takashi) [JP/JP]. 室伏英伸 (MUROFUSHI, Hidenobu) [JP/JP]. 渡邊邦夫 (WATANABE, Kunio) [JP/JP]. 立松 伸 (TATEMATSU, Shin) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 02/10107 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROACYL FLUORIDES

(54) 発明の名称: ペルフルオロアシルフルオリド類の製造方法

(57) Abstract: The invention relates to a process for the preparation of industrially useful fluorine compounds such as acyl fluorides, that is, a process which comprises reacting a compound of the following general formula: $R^{AH}OCH(CH_3)CH_2OCOCF(CF_3)OR^{BF}$ having a fluorine content of 30 % by mass or above with fluorine in a liquid phase to thereby obtain a compound of the following general formula: $R^{AF}OCF(CF_3)CF_2OCOCF(CF_3)OR^{BF}$, and subjecting this compound to ester linkage cleavage (wherein R^{AH} is C_{1-20} alkyl or C_{1-20} alkyl containing one or more etheric oxygen atoms; R^{AF} is a group derived from R^{AH} by perfluorination; and R^{BF} is C_{1-20} perfluoroalkyl or C_{1-20} perfluoroalkyl containing one or more etheric oxygen atoms).

(続葉有)



(57) 要約:

本発明は、工業的に有用なアシルフルオリド類等の含フッ素化合物の製造方法に関する。

すなわち本発明はフッ素含量が30質量%以上である $R^{A^B}OCH(CH_3)CH_2OCOCF(CF_3)OR^{B^1}$ を液相中でフッ素と反応させて $R^{A^1}OCF(CF_3)CF_2OCOCF(CF_3)OR^{B^1}$ とし、つぎにエステル結合を分解する $R^{A^1}OCF(CF_3)COF$ の製造方法である。ただし、 R^{A^B} は炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のエーテル性酸素原子含有アルキル基であり、 R^{A^1} は、 R^{A^B} がペルフルオロ化された基であり、 R^{B^1} は炭素数1～20のペルフルオロアルキル基または炭素数1～20のペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基である。

明 細 書

ペルフルオロアシルフルオリド類の製造方法

<技術分野>

本発明は、工業的に有用なアシルフルオリド類等の含フッ素化合物の製造方法に関する。また、本発明は、フッ素樹脂原料の前駆体として有用な、新規な化合物を提供する。

<技術背景>

C-H含有化合物中のC-H部分をC-Fにフッ素化する方法として、三フッ化コバルトを用いる方法、電解槽中で電気分解したフッ化水素をフッ素源としてフッ素化反応を行う方法（電気化学的フッ素化方法（以下、ECF法という。））、フッ素ガスを用いて直接フッ素化する方法、が知られている。そして、フッ素ガスを用いて直接フッ素化反応する方法には、気相で行う方法と、液相で行う方法が知られている。

直接フッ素化反応を液相で行う方法としては、フッ素原子を含まないフッ素系の化合物類にフッ素ガスを作用させて液相でフッ素化する方法（USP 5093432号）が報告されている。また、フッ素原子を含まないエステル化合物を液相中でフッ素と反応させてペルフルオロポリエステルとし、つぎに不活性溶媒と水酸基を含まない求核剤との存在下に熱分解することによりペルフルオロアルキルアシルフルオリド類を得る方法が提案されている（USP 5466877号）。

三フッ化コバルトを用いる方法は、高温の気固反応により反応を行うものであり、異性化やC-O結合の切断が起り、多種類の副生物が生じる問題がある。

E C F 法によりエーテル性酸素原子と水素原子とを含有する化合物をフッ素化すると、C-O結合の切断が起こり、収率よく目的化合物が得られない問題がある。

また、気相で直接フッ素化反応を行うと、フッ素化反応中にC-C単結合やC-O結合の切断が起こるために多種類の副生成物が生じる問題があり、収率も低い問題がある。

液相で直接フッ素化反応を行う場合には、通常の場合、フッ素ガスを溶解する溶媒を液相として用いる。しかし、原料がフッ素原子を含まない化合物である場合には、該溶媒に対する溶解度が一般に低く、反応には不利な懸濁系での反応になる問題や、きわめて薄い濃度で反応を行うことから、生産効率が悪い問題があった。

一方、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）等の含フッ素モノマーは、耐熱性かつ耐薬品性のフッ素樹脂の原料モノマーとして有用である。従来よりペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、ペルフルオロエポキシド類の二量化反応、または、ペルフルオロアルカンアシルフルオリドをアルカリ金属フッ化物の存在下にペルフルオロエポキシド類と反応させてペルフルオロ（2-アルコキシアルカン酸）フルオリド類とし、つぎに熱分解することにより工業的に製造されている。しかし該方法は、二量化反応の反応の制御が難しく、原料の価格が高く、経済的に不利である問題があった。

<発明の開示>

本発明者らは、ペルフルオロ基と-COF基とを併有するペルフルオロアシルフルオリド類を得るときに、フッ素化反応の基質としてフッ素原子を特定量以上含む化合物を用いると基質の液相に対する溶解性が高くなり、液相反応における種々の不具合が解消されることを見出した。また、目的物に対応する炭素骨格を

部分構造として有する化合物をフッ素化することにより、基質の分子量が増加して沸点が高くなり気相反応を防ぎうることを見いだした。さらに、フッ素化反応後にエステル結合を切断することにより、目的とするペルフルオロアシルフルオリド類が製造できることを見出した。さらに、生成した化合物をリサイクルすることにより、工業的な連続プロセスになることを見出した。

すなわち本発明は、フッ素含量が30質量%以上である化合物(3)を液相中でフッ素と反応させて下記化合物(4)とし、つぎに該化合物(4)のエステル結合を分解して下記化合物(5)に変換することを特徴とするペルフルオロアシルフルオリド類の製造方法を提供する。



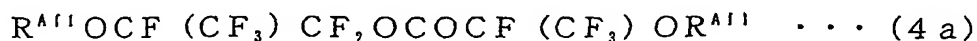
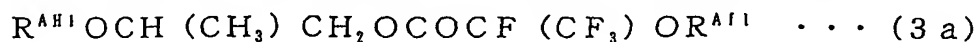
ただし、

R^{AII} ：炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のエーテル性酸素原子含有アルキル基。

R^{BI} ： R^{AII} がペルフルオロ化された基であり、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基または炭素数1～20のペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基。

R^{BI} ：炭素数1～20のペルフルオロアルキル基または炭素数1～20のペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基。

また、本発明はフッ素樹脂原料として有用な下記化合物を提供する。



ただし、

R^{AIII} ：炭素数1～20のアルキル基。

R^{A11} : 炭素数 1 ~ 20 のペルフルオロアルキル基。

本発明の化合物 (3) において、 R^{A11} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 1 ~ 20 のエーテル性酸素原子含有アルキル基である。アルキル基またはエーテル性酸素原子含有アルキル基の炭素数は、1 ~ 10 であるのがフッ素化反応時の液相への溶解性の点から好ましい。

アルキル基の構造としては、直鎖構造、分岐構造、環構造、または部分的に環構造を有する構造が挙げられる。直鎖構造のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。分岐構造のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。環構造のアルキル基（すなわち、シクロアルキル基）としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、またはこれらの基の環を形成する炭素原子に、直鎖構造または分岐構造のアルキル基が結合した基が挙げられる。部分的に環構造を有するアルキル基としては、シクロアルキル基が置換した直鎖構造のアルキル基、または、シクロアルキル基が置換した分岐構造のアルキル基が挙げられ、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等が好ましい。

アルキル基としては、直鎖構造または分岐構造のアルキル基が好ましい。これらの基の具体例としては、以下の具体例中に示す基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 のエーテル性酸素原子含有アルキル基としては、上記で説明した炭素数 1 ~ 20 のアルキル基（ただし、シクロアルキル基は除く）の炭素-炭素単結合間に 1 個以上のエーテル性酸素原子が挿入された基である。エーテル性酸素原子含有アルキル基としては、アルコキシル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシアルコキシアルキル基が好ましい。エーテル性酸素原子含有アルキル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましい。エーテル性酸素原子含有アルキル基の具体

例としては、以下の具体例中に示す基が挙げられる。

化合物(3)中の $R^{B'}$ は、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基または炭素数1～20のペルフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキル)基である。

炭素数1～20のペルフルオロアルキル基としては、上記で説明した炭素数1～20のアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であり、炭素数1～10のペルフルオロアルキル基が好ましい。該ペルフルオロアルキル基の具体例としては、以下の具体例中に示す基が挙げられる。ペルフルオロアルキル基が直鎖構造である場合には、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、または $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 等が好ましい。ペルフルオロアルキル基が分岐構造である場合には、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-C(CF_3)_3$ 等が好ましい。

炭素数1～20のペルフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキル)基としては、上記で説明したエーテル性酸素原子含有アルキル基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であり、炭素数1～10のペルフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキル)基が好ましい。ペルフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキル)基としては、ペルフルオロアルコキシル基、ペルフルオロ(アルコキシアルキル)基、ペルフルオロ(アルコキシアルコキシアルキル)基が好ましい。ペルフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキル)基の具体例としては、以下の具体例中に示す基が挙げられる。ペルフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキル)基としては、有用性の理由から $-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ であるのが好ましい。

本発明における化合物(3)は、フッ素含量(化合物の分子量に対するフッ素原子の総量の割合)が30質量%以上である化合物であり、フッ素含量が30質量%以上となるように、化合物(3)中の $R^{A'}$ と $R^{B'}$ の構造を調節するのが好ましい。化合物(3)のフッ素含量は37質量%以上であるのが好ましい。フッ素

含量の上限は70質量%であるのが好ましい。化合物(3)の分子量は200～1000であるのが、液相中でのフッ素化反応を円滑に行いうる点で好ましい。分子量が小さすぎると化合物(3)が気化しやすくなるため、液相でのフッ素化反応時に気相中で分解反応が起こるおそれがある。本発明においては、化合物(3)にフッ素原子を特定量以上含ませることで、分子量を大きくして沸点を上げることができる。一方、分子量が大きすぎる場合には、化合物(3)の精製が困難になるおそれがある。

本発明における化合物(3)としては、 R^{B1} が、化合物(3)中の R^{A11} 中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基(R^{A11})である場合の下記化合物(3a)が好ましい。化合物(3a)を採用した場合には、エステル結合の分解反応で生成する化合物(5)と化合物(6)とが同一化合物となるため、生成物を分離する必要がない、後述する連続製造方法を実施できる、等の利点がある。また、このような利点を有する化合物(3a)は新規化合物である。

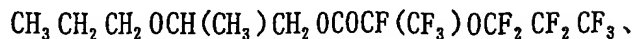
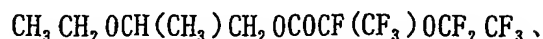
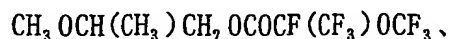


ただし、

R^{A11} : 炭素数1～20のアルキル基。

R^{A11} : R^{A11} がペルフルオロ化された基であり、 R^{A11} 中の水素原子の全てをフッ素原子に置換した炭素数1～20のペルフルオロアルキル基。

化合物(3)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。これらの化合物のいくつかは新規な化合物である。化合物(3)は、後述する反応によりフッ素樹脂原料に導かれうることから、フッ素樹脂原料の中間体として有用な化合物である。



$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

化合物 (3) の入手方法としては特に限定されないが、本発明における化合物 (3) は、目的に応じた構造の化合物 (3) を容易に得やすい点で、下記化合物 (1) と下記化合物 (2) の反応により得るのが好ましい。

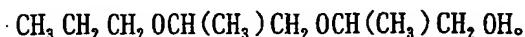
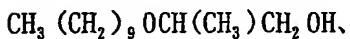
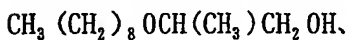
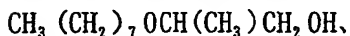
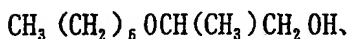
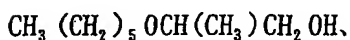
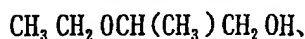


ただし、 $\text{R}^{\text{A}}\text{H}$ および $\text{R}^{\text{B}}\text{I}$ は、それぞれ上記と同じ意味を示す。

化合物（１）中の R^{AII} は、化合物（３）における R^{AII} と同一の基であり、化合物（１）中の $-CH_2OH$ は、化合物（２）中の $-COX$ （ X はハロゲン原子）と反応して２価連結基 $-CH_2OCO-$ を形成する。

本発明においては、化合物（１）中の R^{AII} の構造が、化合物（５）の R^{AI} の基本炭素骨格を決めることから、該 R^{AI} に対応する基（ R^{AII} ）を有する化合物（１）を用いる。

化合物（１）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



化合物（１）は、容易に入手可能であるか、または公知の方法により容易に合成できる化合物である。たとえば、２－アルコキシアルコール類は、J. Am. Chem. Soc., 49, 1080(1927)、Bull. Soc. Chim. Fr., 1813(1960)、Can. J. Chem., 43, 1030(1965)、Synthesis, 280(1981)などに記載される方法で、容易に合成できる。

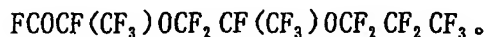
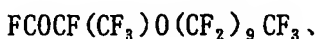
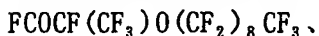
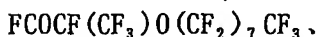
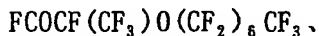
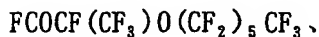
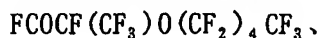
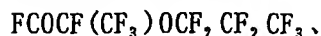
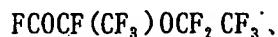
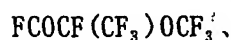
化合物（１）は化合物（２）と反応させる。化合物（２）中のハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましい。後述する連続プロセスを実施する場合には、フッ素原子であるのが好ましい。

化合物（２）における $R^{B'}$ は、化合物（３）中の $R^{B'}$ と同一の基である。化合物（２）における $R^{B'}$ は、化合物（１）中の $R^{A''}$ の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（ $R^{A'''}$ ）であり、かつ、 X がフッ素原子である下記化合物（２a）が好ましい。化合物（２a）を採用した場合には、生成物を分離する必要がない、後述する連続製造方法を実施できる、等の利点がある。



ただし、 $R^{A'''}$ は上記と同じ意味を示す。

化合物（２）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



化合物（２）は、市販品を用いてもよく、また、後述する本発明の方法で生成する化合物（５）または化合物（６）を用いてもよい。化合物（２）としては、 $FCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ または $FCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ が特に好ましい。該化合物は、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）の中間体として容易に入手できる。

化合物（１）と化合物（２）との反応は、公知の反応条件により実施できる。該反応は、溶媒（以下、溶媒１という。）の存在下を実施してもよいが、溶媒１

の不存在下に実施するのが容積効率の点から好ましい。溶媒 1 を用いる場合には、ジクロロメタン、クロロホルム、トリエチルアミン、またはトリエチルアミンとテトラヒドロフランとの混合溶媒が好ましい。溶媒 1 の使用量は、化合物 (1) と化合物 (2) の総量に対して 50 ~ 500 質量%とするのが好ましい。

化合物 (1) と化合物 (2) との反応では、HX で表される酸が発生する。化合物 (2) として、X がフッ素原子である化合物を用いた場合には HF が発生するため、HF 捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物 (NaF、KF が好ましい) やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよい。HF の捕捉剤は、化合物 (1) または化合物 (2) が酸に不安定な化合物である場合には、使用したほうがよい。また、HF 捕捉剤を使用しない場合には、HF が気化する反応温度で反応を行い、かつ、HF を窒素气流に同伴させて反応系外に排出するのが好ましい。HF 捕捉剤は化合物 (2) に対して 1 ~ 10 倍モルとするのが好ましい。

反応に用いる化合物 (1) と化合物 (2) の量は、化合物 (1) に対する化合物 (2) の量を 0.75 ~ 5 倍モルとするのが好ましい。さらに化合物 (2) の量は、当量 ~ 過剰量であるのが未反応の化合物 (1) の量を減らすことができる点で好ましい。化合物 (1) に対する化合物 (2) の量は、1 ~ 2.5 倍モルが特に好ましい。反応温度は、通常の場合、-50℃以上であるのが好ましく、+100℃以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力 (ゲージ圧、以下特に記載しない限りゲージ圧である。) は 0 ~ 2 MPa が好ましい。

化合物 (1) と化合物 (2) との反応では化合物 (3) が生成する。化合物 (1) と化合物 (2) との反応で生成した化合物 (3) を含む粗生成物は、目的に応じて精製を行っても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよいが、次の工程におけるフッ素化反応を安定に行う観点から、粗生成物中の化合物 (1) は分離精

製しておくのが望ましい。

該粗生成物の精製方法としては、粗生成物をそのまま蒸留する方法、粗生成物を希アルカリ水などで処理して分液する方法、粗生成物を適当な有機溶媒で抽出した後に蒸留する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。

つぎに本発明においては、該化合物（３）を液相中でフッ素化して化合物（４）とする。液相中でのフッ素化は、溶媒中で化合物（３）をフッ素（elemental fluorine）を用いてフッ素化する方法（液相フッ素化法）によるのが好ましい。

フッ素化反応は、E C F法でも実施できるとの報告もあるが、実際にはC—O結合の切断反応が起こり、収率がきわめて低くなるため、本発明においては液相フッ素化法によりフッ素化を行う。液相フッ素化は、化合物の分解を防ぎ高い収率で実施できる点で好ましい。

液相フッ素化法でフッ素化を行う場合には、化合物（３）とフッ素を溶媒（以下、溶媒２という。）中で反応させて、化合物（４）とする。フッ素は、フッ素ガスをそのままを用いるか、不活性ガスで希釈されたフッ素ガスを用いるのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガスが特に好ましい。窒素ガス中のフッ素ガス量は特に限定されず、10 v o l %以上とするのが効率の点で好ましく、20 v o l %以上とするのが特に好ましい。

液相フッ素化法に用いる溶媒２としては、C—H結合を含まずC—F結合を必須とする溶媒が好ましく、さらに、ペルフルオロアルカン類、または、塩素原子、窒素原子、および酸素原子から選ばれる１種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤をペルフルオロ化した有機溶剤が好ましい。さらに溶媒２としては、化合物（３）の溶解性が高い溶媒を用いるのが好ましく、特に化合物（３）を1質量%以上溶解しうる溶媒、特に5質量%以上溶解しうる溶媒を用いるのが好ましい。

溶媒 2 の例としては、化合物 (2)、化合物 (4)、ペルフルオロアルカン類 (商品名: FC-72 等)、ペルフルオロエーテル類 (商品名: FC-75、FC-77 等)、ペルフルオロポリエーテル類 (商品名: クライトックス、フォンブリン、ガルデン、デムナム等。)、クロロフルオロカーボン類 (商品名: フロンループ)、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン (たとえば、ペルフルオロトリアルキルアミン等)、不活性流体 (商品名: フロリナート) 等が挙げられる。このうち、ペルフルオロトリアルキルアミン、化合物 (5)、化合物 (6) が好ましい。特に化合物 (4) または化合物 (5) を溶媒 2 として用いた場合には反応後の後処理が容易になる利点がある。さらに $R^{A'}$ と $R^{B'}$ とが同一である場合の反応において、化合物 (4) または化合物 (5) を溶媒 2 として用いるのが、精製工程を省力化できる点で好ましい。溶媒 2 の量は、化合物 (3) に対して、5 倍質量以上が好ましく、特に 10 ~ 100 倍質量が好ましい。

液相フッ素化法のフッ素化反応の反応形式は、バッチ方式または連続方式が好ましく、特に、反応収率と選択率の点から、以下に説明する方式 (その 2) が好ましい。またフッ素ガスは、バッチ方式で実施する場合においても、連続方式で実施する場合においても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈して使用するのが好ましい。

[方式 (その 1)]

反応器に、化合物 (3) と溶媒 2 とを仕込み、攪拌を開始する。ここに所定の反応温度と反応圧力下で、フッ素ガスを、溶媒 2 に連続的に供給しながら反応させる方法。

[方式 (その 2)]

反応器に溶媒 2 を仕込み、攪拌を開始し、つぎに所定の反応温度と反応圧力下で、フッ素ガスと化合物 (3) とを、所定のモル比で連続的に供給する方法。

方式（その２）において化合物（３）を供給する際には、溶媒２で希釈してもしなくてもよい。また、方式（その２）において化合物（３）を溶媒２で希釈する際には、化合物（３）に対する溶媒２の量を５倍質量以上とするのが好ましく、特に１０倍質量以上とするのが好ましい。

フッ素化反応に用いるフッ素量は、バッチ方式で反応を実施する場合にも、連続プロセスで実施する場合にも、化合物（３）中の水素原子に対して、フッ素の量が常に過剰当量となるようするのが好ましい。該フッ素の量は化合物（３）中の水素原子に対して１．１倍当量以上（すなわち、１．１倍モル以上）が好ましく、特に１．５倍当量以上（すなわち、１．５倍モル以上）が好ましい。過剰量のフッ素を用いることにより反応の選択率を高くすることができる。

さらにフッ素は、反応の開始時点から反応の終了時点まで常に過剰量であるのが好ましい。たとえば、反応器に溶媒２を仕込む場合には、該溶媒２にあらかじめフッ素を溶解させておくのが好ましい。

液相フッ素化法のフッ素化反応の反応温度は、通常は－６０℃以上かつ化合物（３）の沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的实施のしやすさの点から－５０℃～＋１００℃が特に好ましく、－２０℃～＋５０℃がとりわけ好ましい。フッ素化反応の反応圧力は特に限定されず、大気圧～２ＭＰａが、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

さらに、フッ素化反応を効率的に進行させるためには、反応の後段で反応系中にＣ－Ｈ結合含有化合物を添加する、または、紫外線照射を行う、のが好ましい。たとえば、バッチ方式反応においては、フッ素化反応後期にＣ－Ｈ結合含有化合物を反応系中に添加する、または、紫外線照射を行う、のが好ましい。連続方式反応においては、Ｃ－Ｈ結合含有化合物を供給する、または、紫外線を照射する、のが好ましい。これにより、反応系中に存在する化合物（３）を効率的にフッ素化でき、反応率を飛躍的に向上させうる。紫外線照射時間は、０．１～３時

間であるのが好ましい。

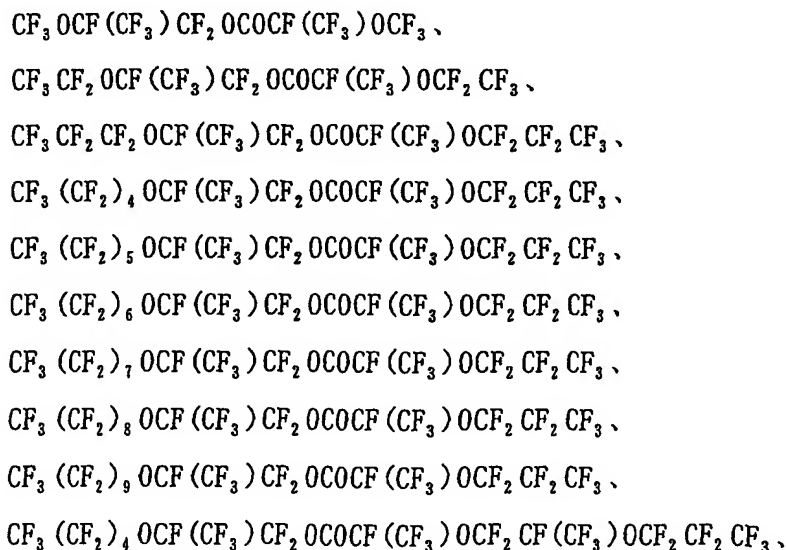
C-H結合含有化合物としては、化合物(3)以外の有機化合物であり、特に芳香族炭化水素が好ましく、とりわけベンゼン、トルエン等が好ましい。該C-H結合含有化合物の添加量は、化合物(3)中の水素原子に対して0.1~10モル%であるのが好ましく、特に0.1~5モル%であるのが好ましい。

また、C-H結合含有化合物は、フッ素が存在する反応系中に添加するのが好ましい。さらに、C-H結合含有化合物を加えた場合には、反応系を加圧するのが好ましい。加圧時の圧力としては、0.01~5MPaが好ましい。

化合物(3)のフッ素化反応では、化合物(4)が生成する。化合物(4)としては、化合物(3a)のフッ素化反応により得られた下記化合物(4a)が好ましい。



ただし、 R^{A11} は、上記と同じ意味を示す。化合物(4)の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。これらの化合物のうちいくつかは新規な化合物である。



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

化合物(3)を液相中でフッ素化する反応においては、水素原子をフッ素原子に置換する反応がおきるため、HFが副生する。副生したHFを除去するには、反応系中にHF捕捉剤を共存させるか、または反応器ガス出口でHF捕捉剤と出口ガスを接触させるのが好ましい。該HF捕捉剤としては、前述のものと同様のものを用いることができ、NaFが好ましい。

反応系中にHF捕捉剤を共存させる場合の量は、化合物(3)中に存在する全水素原子量に対して1～20倍モルが好ましく、1～5倍モルが好ましい。反応器ガス出口にHF捕捉剤をおく場合には、(a)冷却器(10℃～室温に保持するのが好ましく、特には約20℃に保持するのが好ましい。)、(b)NaFペレット充填層、および(c)冷却器(−78℃～+10℃に保持するのが好ましく、−30℃～0℃に保持するのが好ましい。)を(a)－(b)－(c)の順に直列に設置するのが好ましい。なお、(c)の冷却器からは凝集した液を反応器に戻すための液体返送ラインを設置してもよい。

フッ素化反応で得た化合物（４）を含む粗生成物は、そのままつぎの工程に用いてもよく、精製して高純度のものにしてもよい。精製方法としては、粗生成物をそのまま常圧または減圧下に蒸留する方法等が挙げられる。

本発明においては、さらに化合物（４）のエステル結合を分解して化合物（５）とする。エステル結合の分解反応は、化合物（４）中の $-CF_2O-CO-$ を２個の $-COF$ に切断する反応である。該反応の方法および条件は、化合物（４）の構造により適宜変更されうる。エステル結合を分解する反応は、加熱することにより実施する、または液相中で求核剤もしくは求電子剤と反応させることにより実施する、のが好ましい。

加熱によるエステル結合の分解反応の反応形式としては、気相反応または液相反応が挙げられ、化合物（４）の沸点とその安定性により選択するのが好ましい。たとえば、沸点が低い化合物（４）は、気相反応を行い、生成した化合物（５）を含む出口ガスを凝縮し連続的に回収するのが好ましい。気相反応の反応温度は $50 \sim 350^{\circ}C$ が好ましく、 $50 \sim 300^{\circ}C$ が特に好ましく、とりわけ $150 \sim 250^{\circ}C$ が好ましい。また、気相反応では、反応に関与しない不活性ガスを反応系中に共存させてもよい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素等が挙げられる。不活性ガスを存在させる場合には、化合物（４）に対して $0.01 \sim 50$ vol %程度とするのが好ましい。不活性ガスの添加量が多いと、生成物回収量が低減することがある。

化合物（４）が、沸点が高い化合物である場合、エステル結合の分解反応は、反応器内で液のまま加熱する液相反応を行うのが好ましい。液相反応の反応圧力は限定されない。エステル結合の分解反応で生成する化合物（５）は、通常は化合物（４）よりも低沸点になることから、蒸留塔を有する反応容器で反応を行い、化合物（５）を蒸留により反応系中から連続的に抜き出しながら反応を行うのが好ましい。また液相反応では、生成物を反応後に反応器中から一括して抜き出

してもよい。この液相反応の反応温度は50～300℃が好ましく、特に100～250℃が好ましい。

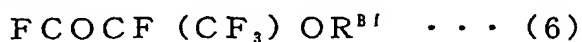
液相反応は、無溶媒（この場合、化合物（4）自身が溶媒としても作用しうる。）で行っても、溶媒（以下、溶媒3という。）の存在下に行ってもよい。溶媒3としては、化合物（4）と反応せず、かつ化合物（4）と相溶性のあるもので、生成する化合物（5）と反応しないものであれば特に限定されない。また、溶媒3としては、化合物（5）の精製時に分離しやすいものを選定するのが好ましい。溶媒3の具体例としては、ペルフルオロトリアルキルアミン、ペルフルオロナフタレンなどの不活性溶媒、クロロフルオロカーボン類等のなかでも高沸点であるクロロトリフルオロエチレンオリゴマー（たとえば、商品名：フロンプルーブ）、が好ましい。また、溶媒3の量は化合物（4）に対して10～1000質量％が好ましい。

また、エステル結合の分解反応を、液相中で求核剤または求電子剤と反応させることにより実施する場合、求核剤としてはフルオリドアニオン（F⁻）が好ましく、特にアルカリ金属のフッ化物由来のF⁻が好ましい。アルカリ金属のフッ化物としては、NaF、NaHF₂、KF、CsFがよく、これらのうち経済性の面からNaFが特に好ましい。

求核剤（たとえばF⁻）を用いた場合には、化合物（4）のエステル結合中に存在するカルボニル基にF⁻が求核的に付加し、R^{A1}CF₂O⁻が脱離するとともにアシルフルオリドが生成する。R^{A1}CF₂O⁻からはさらにF⁻が脱離してアシルフルオリド〔化合物（5）〕が生成する。脱離したF⁻は別の化合物（4）分子を攻撃する。したがって、反応の最初に用いる求核剤は触媒量であってもよく、過剰に用いてもよい。すなわちF⁻等の求核剤の量は化合物（4）に対して1～500モル％が好ましく、10～100モル％が特に好ましく、とりわけ5～50モル％が好ましい。

液相中で求核剤または求電子剤の存在下に化合物（４）の分解反応を行う反応は、無溶媒で行っても、溶媒（以下、溶媒４という。）の存在下に行ってもよいが、無溶媒で行うのが好ましい。溶媒４を用いる場合は、溶媒３と同一のものがよい。反応温度は、 -30°C ～溶媒の沸点または化合物（４）の沸点までの間が好ましく、 -20°C ～ 250°C が特に好ましい。この方法も、反応蒸留形式で実施するのが好ましい。

エステル結合の分解反応では、化合物（５）とともに下記化合物（６）が得られる。



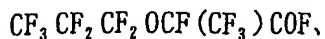
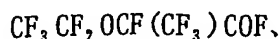
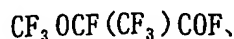
ただし、 $\text{R}^{\text{B}'}$ は上記と同じ意味を示す。

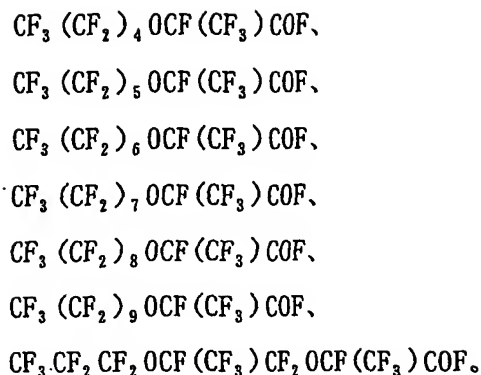
化合物（５）と化合物（６）とが異なる化合物である（すなわち、 $\text{R}^{\text{A}'}$ と $\text{R}^{\text{B}'}$ とが異なる）場合には、必要に応じて化合物（５）と化合物（６）とを分離するのが好ましい。たとえば、化合物（６）を分離して、これを化合物（２）として用いることができる。一方、化合物（５）と化合物（６）とが同一化合物（すなわち、 $\text{R}^{\text{A}'}$ と $\text{R}^{\text{B}'}$ とが同一）である場合には、これらを分離することなく用いることができるため好ましい。たとえば、化合物（４a）のエステル結合の分解反応では、下記化合物（５a）のみが生成する。



ただし、 $\text{R}^{\text{A}''}$ は、上記と同じ意味を示す。

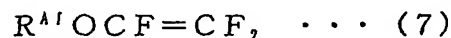
該化合物（５a）は、その一部または全部を化合物（２）として化合物（１）との反応に用いてもよく、目的に応じた他の用途に用いてもよい。化合物（５）の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。





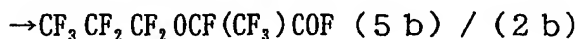
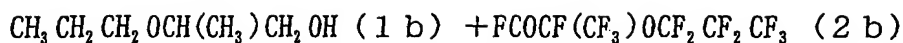
本発明の方法で製造される化合物（５）は、フッ素樹脂モノマーの前駆体などとして有用な化合物である。たとえば、化合物（５）は分子末端に「 $-\text{O}-\text{C}^1\text{F}(\text{C}^2\text{F}_3)\text{COF}$ 」（ただし、 C^1 と C^2 における１、２はそれぞれ炭素原子を特定する記号である）なる部分構造を必須とするため、公知の反応（Methods of Organic Chemistry, 4, Vol. 10b, Part 1, p. 703等）により分子末端を「 $-\text{C}^1\text{F}=\text{C}^2\text{F}_2$ 」（ただし、 C^1 と C^2 はそれぞれ上記に対応する炭素原子である。）に変換することができる。すなわち、新規な化合物（３ a）および化合物（４ a）は、該前駆体の中間体としても有用な化合物である。

本発明においては、化合物（５）を熱分解することにより下記化合物（７）を得ることができる。化合物（５）からは、熱分解反応により高い収率で化合物（７）が得られる。フッ化ビニル基に $\text{R}^{\text{A}1}\text{O}-$ 基が結合した化合物（７）は、優れた重合性を有することから、フッ素樹脂原料として有用な化合物である。

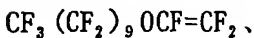
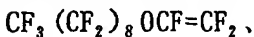
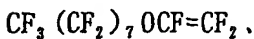
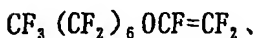
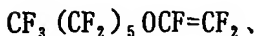
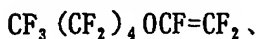
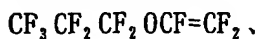
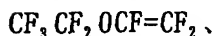
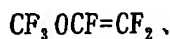


ただし、 $\text{R}^{\text{A}1}$ は上記と同じ意味を示す。

たとえば、化合物（１）の $\text{R}^{\text{A}2}$ が $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である化合物（１ b）と、化合物（２）の $\text{R}^{\text{B}1}$ が $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、 X がフッ素原子である化合物（２ b）、から調製されうる下記化合物（３ b）は、以下のルートにより有用なフッ素樹脂原料（７ b）に導かれる。



化合物 (7) の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



化合物 (5) を熱分解して化合物 (7) とする反応は、気相反応または液相反応で実施でき、気相反応で実施するのが効率的であり好ましい。そして、熱分解反応の方法および反応温度は、化合物 (5) の沸点や安定性により選択するのが好ましい。

さらに、化合物 (5) は、気相反応で効率的に熱分解反応を行いうる理由で、常圧における沸点が 350℃ 以下であるのが好ましい。また、化合物 (5) の沸点は 50℃ 以上であるのが好ましい。気相反応は、連続式反応で行うのが好ましい。連続式反応は、加熱した反応管中に気化させた化合物 (5) を通し、生成した化合物 (7) を出口ガスとして得て、これを凝縮し、連続的に回収する方法に

より実施するのが好ましい。

気相反応で熱分解を行う場合の反応温度は、化合物（５）の構造により適宜変更されうるが、一般には１５０℃以上が好ましく、２００℃～５００℃が特に好ましく、とりわけ２５０℃超～４５０℃が好ましい。反応温度が高くなりすぎると、生成物の分解反応が起こり収率が低下するおそれがある。

また気相反応で熱分解反応を行う場合には、管型反応器を用いるのが好ましい。管型反応器を用いる場合の滞留時間は、空塔基準で０．１秒～１０分程度が好ましい。反応圧力は特に限定されない。また、化合物（５）が高沸点化合物の場合には、減圧下で反応を実施するのが好ましい。特に化合物（５）が低沸点化合物である場合には、生成物の分解が抑制され、かつ反応率が高くなることから、加圧下で反応を実施するのが好ましい。

管型反応器を用いて気相反応を行う場合には、反応を促進させる目的で、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填するのが好ましい。アルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩としては、炭酸塩またはフッ化物が好ましい。ガラスとしては、一般的なソーダガラスが挙げられ、特にビーズ状にして流動性を上げたガラスビーズが好ましい。アルカリ金属の塩としては、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、炭酸カリウム、または炭酸リチウムが挙げられる。アルカリ土類金属の塩としては、炭酸カルシウム、フッ化カルシウムまたは炭酸マグネシウム等が挙げられる。さらに、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填させる場合に、ガラスビーズや、炭酸ナトリウムの軽灰等であって、粒径が１００～２５０μm程度であるものを用いると、流動層型の反応形式を採用できることから特に好ましい。

気相反応においては、化合物（５）の気化を促進する目的で、熱分解反応には直接は関与しない不活性ガスの存在下で反応を行うのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。不活性ガス量

は化合物（５）に対して０．０１～５０vol％程度が好ましい。不活性ガス量が多すぎると、生成物の回収量が低くなるおそれがあり好ましくない。一方、化合物（５）の沸点が高い場合には、熱分解を液相反応で行ってもよい。

本発明においては、各化合物中の基を選択することにより、化合物（５）の効率的な製造プロセスが達成できる。ただし、以下において定義を記さない基は、上記と同じ意味を示す。

〔プロセス１〕

化合物（４）中の $R^{A'}$ と $R^{B'}$ が同一の基である化合物（４a）を用いることにより、エステル結合分解反応で化合物（５a）のみが生成するようにしたプロセス。該プロセスは、生成物を分離する工程を省略できる。

〔プロセス２〕

生成する化合物（５）または化合物（６）の一部または全部を化合物（２）として用いるプロセス。該プロセスによれば、化合物（５）を連続製造できる。

〔プロセス３〕

化合物（４a）のエステル結合を分解することにより生成する化合物（５a）の一部または全部を化合物（２）として用いるプロセス。該プロセスによれば、生成物を分離する工程を省略し、かつ、化合物（５）を連続製造できる。

化合物（７）中には、重合性の不飽和基が存在することから、該化合物（７）を重合させて、または化合物（７）と化合物（７）と重合しうる重合性単量体を共重合させて、有用な重合体を製造できる。

化合物（７）と重合しうる重合性単量体としては、特に限定されず、公知の重合性単量体の中から選択されうる。重合反応の手法も、公知の反応の手法をそのまま適用できる。たとえば化合物（７）がペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）である場合、これと重合しうる重合性単量体としては、 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CH_2$ 等のフルオロエチレン類、 $CF_2=CHCF_3$ 等のフ

ルオロプロピレン類、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ や $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等のペルフルオロアルキル基の炭素数が4～12の（ペルフルオロアルキル）エチレン類、 $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ や $\text{F}\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 等のカルボン酸基やスルホン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテル類、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン等が挙げられる。

重合反応により得た重合体は、フッ素樹脂として有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有することから、広い分野で使用される。

本発明の製造方法によれば、安価に入手が可能な原料である化合物（1）および化合物（2）を用いて、短い工程かつ高い収率でペルフルオロアシルフルオリド類等の含フッ素化合物が製造できる。また、本発明の方法を用いることにより、従来の方法では入手が困難であった低分子のアシルフルオリド類が製造できる。また、 $\text{R}^{\text{A}''}$ および $\text{R}^{\text{B}'}$ の構造を選択することにより、本発明の方法は連続プロセスとなりうる。さらに、本発明によれば、フッ素樹脂料として有用な新規な化合物が提供される。

<実施例>

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下においてガスクロマトグラフィをGCと、ガスクロマトグラフィ質量分析をGC-MSと記す。また、GCのピーク面積比より求まる純度をGC純度、収率をGC収率と記す、NMRスペクトルのピーク面積比より求まる収率をNMR収率と記す。また、テトラメチルシランをTMS、 CCl_4 、 FCClF_2 をR-113と記す。また、NMRスペクトルデータは、みかけの化学シフト範囲として示した。 ^{13}C -NMRにおける基準物質 CDCl_3 の基準値は76.9 ppmとした。 ^{19}F -NMRによる定量では C_6F_6 を内部標準に用

いた。

〔例1〕 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の製造例

プロピレンオキシドと1-プロパノールから文献 (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 199 (1993)) 記載の方法で合成し、精留して得た $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (16.5 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (46.5 g) を内温 $26 \sim 31^\circ\text{C}$ に保ちながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 (50 mL) を内温 15°C 以下で加えた。水 (50 mL)、クロロホルム (135 mL) を加え、分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水 (50 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。

粗液をエバポレータで濃縮し、次いで減圧蒸留して、 $23 \sim 52^\circ\text{C} / 4.0 \text{ kPa}$ (絶対圧) の留分 (1) (29 g)、 $52 \sim 61^\circ\text{C} / 3.6 \sim 4.0 \text{ kPa}$ (絶対圧) の留分 (2) (19 g)、 $52 \sim 70^\circ\text{C} / 1.3 \sim 3.6 \text{ kPa}$ (絶対圧) の留分 (3) (4 g) を得た。GC純度は、留分 (1) が68%、留分 (2) が98%、留分 (3) が97%であった。留分 (2) のNMRスペクトルを測定し、主成分は標記化合物であり、かつ、ジアステレオマーの混合物であることを確認した。

留分 (2) のNMRスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: TMS) δ (ppm): 0.90 (t, $J=7.5 \text{ Hz}$, 3H), 1.20 (d, $J=5.4 \text{ Hz}$, 3H), 1.50-1.60 (m, 2H), 3.33-3.50 (m, 2H), 3.64-3.74 (m, 1H), 4.23-4.29 (m, 1H), 4.34-4.41 (m, 1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.2 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm): -80.9 (1F), -82.3 (3F), -83.1 (3F), -87.4 (1F), -130.7 (2F), -132.7 (1F)。

またGCにより、留分 (1) と留分 (3) 中に含まれる主成分が標記化合物であることを確認した。

【例2】フッ素化反応による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

例1で得た留分(2)と留分(3) (主生成物は、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)を混合し、そのうちの19.5gをR-113(250g)に溶解し、留分溶液を得た。一方、500mLのニッケル製オートクレーブに、NaF(26.1g)を入れ、R-113(324g)を加えて攪拌し、 -10°C に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20vol%に希釈したフッ素ガス(以下、希釈フッ素ガスと記す。)(流量5.66L/時)を1時間吹き込み、同じ流量を保って吹き込みながら、前記留分溶液を19.4時間かけて注入した。

つぎに、希釈フッ素ガスを、上記の流量を保ちつつ吹き込みながらベンゼンのR-113溶液(0.01g/mL)を注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.12MPaになったところでオートクレーブの入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続ける操作を行った。

さらに、該操作を -10°C から室温にまで昇温する間に4回、その後室温で5回くり返した。この間に注入したベンゼン総量は0.291g、R-113総量は45.0gであった。その後、窒素ガスを2時間吹き込み、反応混合物をデカンテーションで取り出した。得られた粗液をエバポレータで濃縮して ^{19}F -NMRで生成物を定量したところ、NMR収率は69%であった。粗液の一部をとって減圧蒸留して、精製された標記化合物を得た。生成物はジアステレオマーの混合物であった。

沸点： $46\sim 51^\circ\text{C}/5.2\text{kPa}$ (絶対圧)。

ハイレゾリューションマススペクトル(CI法)664.9496(M+H. 理論値： $\text{C}_{12}\text{HF}_{24}\text{O}_4=664.9492$)。

^{19}F -NMR(564.6MHz, 溶媒 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, 基準: CFCl_3) δ (ppm): $-80.6(1\text{F})$, -80.8 and

-80.9 (3F), -81.6~-83.1 (2F), -82.6 (6F), -82.8 (3F), -86.7 (1F), -87.4 (1F), -87.5 (1F), -130.6 (4F), -132.2 (1F), -145.7 and -145.9 (1F)。

^{13}C -NMR (150.8 MHz, 溶媒 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, 基準: CDCl_3) δ (ppm): 100.26 and 100.28, 102.8, 106.8, 107.0, 116.0, 116.2, 116.5 and 116.6, 117.4, 117.5, 117.9, 117.9, 152.2 and 152.3。

【例3】フッ素化反応による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

例2における溶媒の R-113 をペルフルオロトリブチルアミンに変更すること以外は例2と同様に行い、標記化合物を得た。NMR 収率は 70% であった。

^{19}F -NMR (376.2 MHz, 溶媒 CDCl_3 , 基準: CFCl_3) δ (ppm): -82.5 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 3F), -83.9 (s, 3F), -88.6 (q, $J=7.0\text{ Hz}$, 2F), -122.8 (s, 2F), -130.9 (s, 2F)。

【例4】エステル結合の分解反応（液相熱分解）による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

例2で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (15 g) を、ステンレス鋼製アンブル（内容積: 100 mL）に仕込み、200℃に保温したオーブン中に放置した。2時間後、取り出して室温まで冷却後、液状試料（14.5 g）を回収した。GC-MSにより、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ が主生成物であることを確認した。NMR 収率は 85% であった。

【例5】エステル結合の分解反応（気相熱分解）による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

空塔のインコネル600製U字型反応器（内容量200 mL）を250℃に保温した塩浴炉中に浸漬した。窒素（流量: 1 L/時）と例2で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （流量: 15 g/時）を反応器入口より供給した。滞留時間は10~12秒に保持した。反応器出口側にドライアイス/メタノールおよび液体窒素トラップをつけて反応粗ガスを回収した。2時間反応後、トラ

ップから液状サンプル (2.3 g) を回収した。GC-MSにより、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ が主生成物であることを確認した。NMR 収率は 73% であった。

【例 6】エステル結合の分解反応 (求核剤を用いた液相中での反応) による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

例 2 で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (6.6 g) を NaF 粉末 (0.13 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で 120℃ で 4.5 時間、つぎに 140℃ で 2 時間加熱した。フラスコ上部に 70℃ に温度調節した還流器を通して液状サンプル (5.0 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ が主生成物であることを確認した。NMR 収率は 72.6% であった。

【例 7】フッ素化反応による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

(例 7-1) ニッケル製オートクレーブ (内容積: 3 L) に、R-113 (1890 g) を加えて攪拌し、25℃ に保った。オートクレーブガス出口には、20℃ に保持した冷却器、NaF ペレット充填層、および -10℃ に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃ に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを 1.5 時間吹き込んだ後、希釈フッ素ガス (流量: 8.91 L/時) を 3 時間吹き込んだ。

希釈フッ素ガスを吹き込みながら、つぎに、例 1 と同じ方法で合成した $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (60.01 g) の R-113 (601 g) 溶液を 63.7 時間かけて注入した。

つぎに、希釈フッ素ガスを同じ流量で吹き込みながら、ベンゼン濃度が 0.01 g/mL である R-113 溶液を 25℃ から 40℃ にまで昇温しながら 18 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が 0.20 MPa になったところでオートクレーブのフッ

素ガス入口バルブを閉めて、1時間撹拌を続けた。

つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を6 mL注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、1時間撹拌を続けた。さらに、同様の操作を1回くり返した。

ベンゼンの注入総量は0.309 g、R-113の注入総量は30 mLであった。さらに、窒素ガスを2.0時間吹き込んだ。反応後、蒸留精製して標記化合物(86 g)を得た。

(例7-2)

例7-1と同じ反応装置を用意して、オートクレーブに $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (2742 g)を加えて撹拌して25℃に保った。オートクレーブに窒素ガスを2.8時間吹き込んだ後、窒素ガスで50%に希釈したフッ素ガス(以下、50%希釈ガスと記す。)を、流速10.12 L/hで3時間吹き込んだ。

つぎに、50%希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例1と同じ製造方法で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (21.30 g)を $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (213.0 g)に溶解した溶液に溶解した溶液を6.0時間かけて注入して反応粗液(240.4 g、 ^{19}F -NMR収率:57%)を抜き出した。

つぎに、50%希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込み、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (20.70 g)を $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (207.0 g)に溶解した溶液を6.0時間かけて注入して反応粗液(241.6 g、 ^{19}F -NMR収率:80%)を抜き出した。さらに、50%希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込み、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (20.90 g)を $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (209.0 g)に溶解した溶液を6.0時間かけて注入して反応粗液

(216.0 g、 ^{19}F -NMR収率: 91%) を抜き出した。さらに、50% フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (30.50 g) を $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (305.0 g) に溶解した溶液を 8.7 時間かけて注入し、反応粗液 (242.5 g、 ^{19}F -NMR収率: 91%) を抜き出した。さらに、窒素ガスを 3.5 時間吹き込み、反応粗液 (2597.6 g、 ^{19}F -NMR収率: 91%) を抜き出した。

【例 8】エステル結合の分解反応 (熱分解反応) による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

例 7-1 で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (55.3 g) を NaF 粉末 (0.7 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で 140°C で 15 時間加熱した。フラスコ上部に 70°C に温度調節した還流器を通して液状試料 (52.1 g) を回収した。蒸留精製し、GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ が主生成物であることを確認した。収率を求めたところ、90.4% であった。

【例 9】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の連続製造方法の例

例 8 で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (46.5 g) を、例 1 と同様に $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (16.5 g) と反応させて、例 1 と同様に実施することにより、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (48.0 g) を得た。つぎに、例 2、さらに例 5 と同様に反応させることにより、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を得た。

【例 10】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ の合成例

SUS 製カラム (内径 20 mm、長さ 1 m) と Na_2CO_3 (平均粒径 $160\ \mu\text{m}$ 、280 g) を充填した SUS 製流動層反応器 (内径 45 mm、高さ 400 mm) を直列に接続して塩浴内に設置し、塩浴内を 270°C にした。反応器には窒素ガスを $1520\ \text{mL}/\text{分}$ で流した。反応器に例 9 で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を定量ポンプを用いて $60.2\ \text{g}/\text{時}$ で 1.8 時間フィードした。反応器出口に

はドライアイス／エタノールトラップを設置し、生成物を回収した。

生成物中に $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ は検出されず、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が収率80%で生成した。生成物の ^{19}F -NMR (564.6 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3)のピークは標品のそれと一致した。

〔例11〕重合体の製造例

例10の方法で得た不飽和化合物を用いて、特開平6-340719号公報に記載の方法と同様の方法で重合反応を行った。すなわち、ステンレス製反応容器(内容積1.2 L)を脱気し、水(470 g)、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CHClF}$ (292 g)、メタノール(19 g)、例2の方法で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (35 g)、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (80 g)を仕込んだ。温度を50℃に保持して、重合開始剤としてジ(ペルフルオロブチリル)ペルオキシドの1質量%ペルフルオロヘキサン溶液を仕込み、反応を開始させた。

反応中、系内に $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を導入し、反応圧力を13.5 kg/cm²に保持した。重合開始剤は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込み、合計で7 mL仕込んだ。3.2時間後に白色共重合体(125 g)がスラリー状態として得られた。この共重合体は融点307℃、熱分解開始点480℃であり、340℃の成形温度で良好な圧縮成形品を与えた。成形品についての引張強度は392 kg/cm²、引張伸度は367%であった。

〔例12〕 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の製造例

例1における $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ に変更し、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ に変更すること以外は同様に反応と蒸留を行い、留分から標記化合物を得た。標記化合物は、ジアステレオマーの混合物であった。

標記化合物のNMRスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶媒: CDCl_3 、基準:TMS) δ (ppm): 0.88(t, $J=6.6\text{Hz}$, 3H), 1.19(d, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 1.22~1.37(m, 6H), 1.47~1.59(m, 3H), 3.36~3.53(m, 2H), 3.62~3.73(m, 1H), 4.23~4.42(m, 2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm): -78.4~-79.1(1F), -80.8(3F), -82.1(3F), -84.7~-85.2(1F), -122.2(2F), -122.7(2F), -125.1(2F), -125.9(2F), -131.3(1F)。

【例13】フッ素化反応による $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ の製造例

500mLのニッケル製オートクレープに、R-113 (312g)を加えて攪拌して25℃に保った。オートクレープガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレープに戻すための液体返送ラインを設置した。オートクレープに窒素ガスを1.0時間吹き込んだ後、窒素ガスで希釈フッ素ガス(流量:11.88L/時)を1時間吹き込んだ。つぎに、希釈フッ素ガスを同じ流量で吹き込みながら、例12で得た化合物(5.0g)をR-113(100g)に溶解した溶液を4.3時間かけて注入した。

つぎに、希釈フッ素ガスを同じ流量で吹き込み、かつ反応器圧力を0.15MPa(ゲージ圧)に保ちながら、ベンゼン濃度が0.01g/mLのR-113溶液を25℃から40℃にまで昇温しながら9mL注入し、オートクレープのベンゼン注入口を閉め、0.3時間攪拌を続けた。つぎに反応器圧力を0.15MPa(ゲージ圧)に、反応器内温度を40℃に保ちながら、前記ベンゼン溶液を6mL注入し、0.3時間攪拌を続けた。さらに、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を6mL注入し、0.3時間攪拌を続けた。同様の操作を3回くり返し、さらに0.7時間攪拌した。ベンゼンの注入総量は0.3

4 g、R-113の注入総量は33 mLであった。さらに、窒素ガスを1.0時間吹き込んだ。目的物を ^{19}F -NMRで定量（内部標準： C_6F_6 ）したところ、標記化合物の収率は68%であった。

^{19}F -NMR (376.0 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm): -79.3 (1F), -80.1~-81.5 (10F), -81.7~-82.4 (4F), -86.6~-87.6 (3F), -122.9 (4F), -123.4 (4F), -125.7 (4F), -126.7 (4F), -131.9 (1F), -145.6 (1F)。

【例14】エステル結合の分解反応（液相熱分解反応）による $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

例13で得た化合物（3.9 g）をKF粉末（0.1 g）と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌しながらオイルバス中で120°Cで7時間加熱した。フラスコ上部には20°Cに温度調節した還流器およびフッ素樹脂製ガス捕集容器を直列に設置した。冷却後3.7 gの液状サンプルを回収した。GC-MSにより、液状サンプルは標記化合物が主生成物であることを確認した。また、標記化合物の ^{19}F -NMR収率は、63%であった。

【例15】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ の製造例

例10における $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を例14で得た $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ に変更すること以外は例10と同様に反応を行い、標記化合物を得た。生成物の ^{19}F -NMRのピークは標記と一致した。

【例16】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ の重合体の製造例

例11における $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を例15で得た $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ に変更すること以外は例11と同様に反応を行い、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ との共重合体を得た。

【例17】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ の製造例

例1における $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ に変更し、 CF_3

$(CF_2)_2OCF(CF_3)COF$ を $CF_3(CF_2)_9OCF(CF_3)COF$ に変更すること以外は同様に反応と蒸留を行い、留分から標記化合物を得た。標記化合物は、ジアステレオマーの混合物であった。

標記化合物のNMRスペクトル

1H -NMR(300.4MHz、溶媒: $CDCl_3$ 、基準:TMS) δ (ppm): 0.87(t, $J=6.3$ Hz, 3H), 1.17(d, $J=6.3$ Hz, 2H), 1.20~1.35(m, 14H), 1.47~1.54(m, 3H), 3.38~3.50(m, 2H), 3.60~3.75(m, 1H), 4.22~4.40(m, 2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒: $CDCl_3$ 、基準: $CFCF_3$) δ (ppm): -78.3~-79.0(1F), -80.7(3F), -82.2(3F), -84.5~-85.4(1F), -121.5~-124.0(12F), -125.3(2F), -126.1(2F), -131.4(1F)。

[例18] フッ素化反応による $CF_3(CF_2)_9OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_9CF_3$ の製造例

例13における例12で得た化合物を、例17で得た化合物に変更して、例13と同様に反応を行い、標記化合物を得た。

^{19}F -NMR(376.0MHz、溶媒: $CDCl_3$ 、基準: $CFCF_3$) δ (ppm): -79.0(1F), -80.5(3F), -81.7~-83.0(11F), -86.5~-88.0(3F), -121.9~-124.5(24F), -125.7(4F), -126.6(4F), -131.9(1F), -146.0(1F)。

[例19] エステル結合の分解反応(液相熱分解反応)による $CF_3(CF_2)_9OCF(CF_3)COF$ の製造例

例14における例13で得た化合物を例18で得た化合物に変更して、例14と同様に反応を行い、標記化合物を主生成物として得た。

^{19}F -NMR(376.0MHz、溶媒: $CDCl_3$ 、基準: $CFCF_3$) δ (ppm): 26.8(1F), -78.5(1F), -81.2(3F), -82.1(3F), -85.6(1F), -121.6~-124.3(12F), -125.6(2F), -126.6(2F), -131.0(1F)。

[例20] $CF_3(CF_2)_9OCF=CF_2$ の製造例

例 10 における $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を例 19 で得た $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ に変更すること以外は例 10 と同様に反応を行い、標記化合物を得た。生成物の ^{19}F -NMR のピークは標記と一致した。

〔例 2 1〕 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ の重合体の製造例

例 11 における $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を例 20 で得た $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}=\text{CF}_2$ に変更すること以外は例 11 と同様に反応を行い、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ との共重合体を得た。

〔例 2 2〕 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ の製造例

例 1 の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ に変更し、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ に変更すること以外は例 1 と同様に反応を行い、標記化合物を得た。

^1H -NMR (300.4MHz、溶媒: CDCl_3 、基準:TMS) δ (ppm): 0.90 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 1.12 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H), 1.20 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 3H), 1.56 (m, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 3.33~3.52 (m, 5H), 3.71~3.77 (m, 1H), 4.23~4.29 (m, 1H), 4.35~4.43 (m, 1H)。

^{19}F -NMR (282.7MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFC_l_3) δ (ppm): -78.6~-80.4 (1F), -80.1 (3F), -81.4 (3F), -81.7 (2F), -82.2 (3F), -84.1~-85.0 (1F), -129.4 (2F), -131.3 (1F), -144.9 (1F)。

〔例 2 3〕 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ の製造例

例 13 における希釈フッ素ガスの流量を 11.74 L/時にし、例 12 で得た化合物 (5.0 g) を例 22 で得た化合物 (5.0 g) に変更し、例 22 で得た化合物の注入時間を 3.9 時間に変更し、ベンゼンの注入総量を 0.35 g 変更すること以外は、例 13 と同様にフッ素化反応を行い、標記化合物を収率 79% で得た。

^{19}F -NMR (376.0 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm) : -80.5 (6F), -82.0 (6F), -82.3 (6F), -78.0 ~ -83.0 (6F), -83.5 ~ -88.0 (4F), -130.1 (2F), -130.2 (2F), -132.0 (1F), -145.0 ~ -146.0 (3F)。

〔例 2 4〕エステル結合の分解反応（液相熱分解）による $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

例 1 4 において例 1 3 で得た化合物 (3.9 g) を例 2 3 で得た化合物 (4.5 g) に変更すること以外は、例 1 4 と同様の反応を行い 4.3 g の液状サンプルを得た。GC-MS の結果、液状サンプルは標記化合物が主生成物であることを確認した。標記化合物の ^{19}F -NMR 収率は 75% であった。

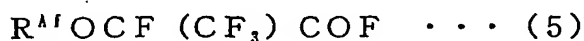
<産業上の利用の可能性>

本発明によれば、フッ素樹脂原料として有用な化合物 (5) を化合物 (3) から経済的に有利な方法で短工程かつ高収率で製造できる。化合物 (3) は一般に入手しやすく、合成も容易でありかつ安価である。また、化合物 (3) 中に特定量以上のフッ素原子を存在させることにより、フッ素化反応時の液相中に溶解しやすくなり、高収率で反応を実施できる。

また、化合物 (3) 中の R^{A} および R^{B} の構造を選択することにより、化合物 (4) のエステル結合の分解反応で化合物 (5) のみを生成させることもできる。さらに、生成した化合物 (5) を、化合物 (2) として再び化合物 (1) との反応にリサイクルすることにより、連続プロセスで化合物 (5) を製造できる。さらに、本発明によれば、フッ素樹脂原料として有用な新規な化合物が提供される。

請求の範囲

1. フッ素含量が30質量%以上である化合物(3)を液相中でフッ素と反応させて下記化合物(4)とし、つぎに該化合物(4)のエステル結合を分解することを特徴とする下記ペルフルオロアシルフルオリド類(5)の製造方法。



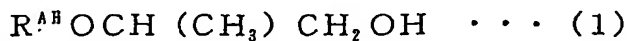
ただし、

R^{A^H} ：炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のエーテル性酸素原子含有アルキル基。

R^{A^I} ： R^{A^H} がペルフルオロ化された基であり、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基または炭素数1～20のペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基。

R^{B^I} ：炭素数1～20のペルフルオロアルキル基または炭素数1～20のペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基。

2. 化合物(3)が、下記化合物(1)と下記化合物(2)との反応で生成する化合物である請求項1に記載の製造方法。

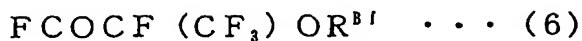


ただし、

R^{A^H} および R^{B^I} ：それぞれ上記と同じ意味を示す。

X：ハロゲン原子。

3. 化合物(5)とともに下記化合物(6)を得る請求項2に記載の製造方法。



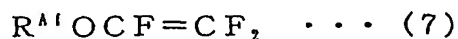
ただし、 $\text{R}^{\text{B}'}$ は上記と同じ意味を示す。

4. 化合物(2)が、請求項3の方法により製造した化合物(5)および／または化合物(6)の一部または全部である請求項2に記載の製造方法。

5. $\text{R}^{\text{A}'}$ と $\text{R}^{\text{B}'}$ が同一の基である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

6. 液相が化合物(5)である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

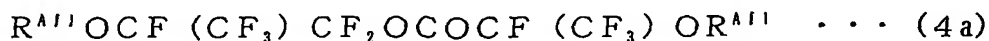
7. 請求項1～6のいずれかに記載の方法で得た化合物(5)を熱分解すること
を特徴とする下記ペルフルオロビニルエーテル(7)の製造方法。



ただし、 $\text{R}^{\text{A}'}$ は上記と同じ意味を示す。

8. エステル結合の分解反応が、熱による分解反応、または、液相中で求電子剤
と反応させることによる分解反応である請求項1～7のいずれかに記載の製造方
法。

9. 下記に示す式で表されるいずれかの化合物。



ただし、

R^{AII} : 炭素数 1 ~ 20 のアルキル基。

R^{AII} : 炭素数 1 ~ 20 のペルフルオロアルキル基。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C51/58, 59/135, 41/18, 43/192, 67/287, 69/708, C08F16/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C51/00, 59/00, 41/00, 43/00, 67/00, 69/00, C08F16/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2000/056694 A1 (Asahi Glass Co.), 28 September, 2000 (28.09.00), & JP 2001-139509 A	9
A	US 4526948 A (Du Pont de Nemours & Co.), 02 July, 1985 (02.07.85), & JP 60-156631 A	1-9
A	JP 54-112822 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 September, 1979 (04.09.79), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2001 (17.10.01)Date of mailing of the international search report
30 October, 2001 (30.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07C51/58, 59/135, 41/18, 43/192, 67/287, 69/708, C08F16/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07C51/00, 59/00, 41/00, 43/00, 67/00, 69/00, C08F16/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 2000/056694 A1 (Asahi Glass Co.) 28. 9月. 2000 (28. 09. 00) & JP 2001-139509 A	9
A	US 4526948 A (Du Pont de Nemours & Co.) 2. 7月. 1985 (02. 07. 85) & JP 60-156631 A	1-9
A	JP 54-112822 A (旭硝子株式会社) 4. 9月. 1979 (04. 09. 79) (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 10. 01

国際調査報告の発送日

30.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J-P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

印

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443